

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-240970

(43)Date of publication of application : 07.09.1999

(51)Int.Cl.

C08J 9/00
C08K 5/20
H01M 2/16
// C08L 23:02

(21)Application number : 10-042515

(71)Applicant : NITTO DENKO CORP

(22)Date of filing : 24.02.1998

(72)Inventor : NISHIYAMA SOJI
MATSUSHITA KIICHIRO
ISHIZAKI SATORU
WANO TAKASHI

(54) POROUS MEMBRANE AND SEPARATOR USING THE SAME AND USED FOR BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a porous membrane having a low shutdown(SD)-initiating temperature and a large SD rate and useful as a separator for a battery.

SOLUTION: This porous membrane is formed from a mixture of a polyolefin with a substance which has a lower melting point than that of the polyolefin and is incompatible with the polyolefin. The substance comprises at least one of a resin having a viscosity-average mol.wt. of 100-10,000 and an aliphatic compound having 9-22 carbon atoms in the aliphatic chain. When the ion transmission-interrupting temperature of the porous membrane is set to a range of 105-130°C, and when the electric resistance of the porous membrane is measured on the basis of JIS C 2313, the electric resistance value of the porous membrane after a thermal treatment at 130°C for 0.6 sec is set to ≥ 20 times an electric resistance before the treatment. Polypropylene and highly dense polyethylene wax may be used as the polyolefin and the substance, respectively.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is formed from mixture with the matter of the low melting point and non-compatibility to this with a polyolefine. The aforementioned matter is one [at least] matter of the resin of viscosity average molecular weights 100-10000, and the aliphatic compound of the fat chain carbon numbers 9-22. Ion transparency interception temperature is the range which is 105-130 degrees C, and it is JIS. C Porous membrane whose electric resistance value after heat-treatment is 20 or more times of the electric resistance value before the aforementioned processing for 0.6 seconds at 130 degrees C when electric resistance is measured according to 2313.

[Claim 2] The porous membrane according to claim 1 whose electric resistance value after heat-treatment is 50 or more times of the electric resistance value before the aforementioned processing for 0.6 seconds at the temperature of 130 degrees C.

[Claim 3] The porous membrane according to claim 1 or 2 whose polyolefine is polypropylene.

[Claim 4] The porous membrane according to claim 3 whose matter of the low melting point and non-compatibility is the polyethylene wax of viscosity average molecular weights 100-10000.

[Claim 5] The porous membrane according to claim 4 whose matter of the low melting point and non-compatibility is the high-density-polyethylene wax of viscosity average molecular weights 500-10000.

[Claim 6] A porous membrane given in any 1 term of the claims 1-3 which are at least one aliphatic compound chosen from the group which the matter of the low melting point and non-compatibility becomes from the fatty acid of the fat chain carbon numbers 9-22, the fatty acid ester of the fat chain carbon numbers 9-22, and the fatty-acid amide of the fat chain carbon numbers 9-22.

[Claim 7] A porous membrane given in any 1 term of the claims 1-6 which contain the matter of the low melting point and non-compatibility in the range of the 2 - 200 weight section to the polyolefine 100 weight section.

[Claim 8] A porous membrane given in any 1 term of the claims 1-7 which have two endothermic peaks of the endothermic peak of the matter of the endothermic peak of a polyolefine, the low melting point, and non-compatibility when differential scanning calorimetric analysis is performed.

[Claim 9] Separator for cells formed in any 1 term of claims 1-8 from the porous membrane of a publication.

[Claim 10] Separator for cells with which it is the separator for cells of multilayer structure, and a monostromatic is formed in any 1 term of claims 1-8 from the porous membrane of a publication at least.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the separator for cells which used a porous membrane and it.

[0002]

[Description of the Prior Art] From the former, with development of electronic equipment etc., the cell of various kinds is developed and practical use is presented. Also in it, a lithium cell, a lithium ion battery, etc. are high power, and since there is also little self-discharge, they are used widely by communication equipment, such as a cellular phone, etc., for example.

[0003] Usually, the cell has prevented the short circuit between the aforementioned two poles by making the separator for cells which used a nonwoven fabric, a porous membrane, paper, etc. intervene among the positive/negative two poles. In nonaqueous electrolyte cells, such as the aforementioned lithium cell, the porous membrane formed from thermoplastics is widely used as separator for cells. From the property of the porous structure, at the time of normal, the separator for cells made from this porous membrane makes ion penetrate, makes a cell reaction possible, makes the electric resistance between two poles small, and is raising energization efficiency. On the other hand, when abnormal current occurs by incorrect connection etc. and the internal temperature of a cell rises, the hole of the aforementioned porous membrane is closed and the aforementioned separator for cells changes from porous structure to nonvesicular structure in order to carry out melting deformation at predetermined temperature. For this reason, transparency of ion is intercepted, the electric resistance between two poles increases, and a cell reaction stops. Thereby, the further temperature rise inside a cell is prevented and the safety of a cell is secured. Such a function to increase electric resistance and to stop a cell reaction is called shutdown function (henceforth "SD function"), and importance is attached to it as an indispensable function of the separator for cells in nonaqueous electrolyte cells including a lithium cell.

[0004] The separator for cells excellent in SD function which uses polypropylene and polyethylene as an indispensable component was previously indicated to this demand that these people should raise the safety of a cell more (JP,4-206257,A, JP,5-331306,A).

[0005] However, recently, in the aforementioned lithium cell etc., since the increase in the further cell capacity is searched for, much more improvement in the SD function is called for also about the separator for cells from a viewpoint of improvement in the safety. That is, since it follows on the increase in cell capacity and the calorific value at the time of abnormalities also increases, it is necessary to be temperature lower than before, and to make SD function discover quickly, and to stop a cell reaction.

[0006] Therefore, the aforementioned separator for cells which these people indicated, Although it had thermal resistance with it, when much more low temperature-ization of SD start temperature is needed and SD start temperature is reached, the porous membrane fuses quickly and the further improvement in the speed of closing a hole (henceforth "SD speed"), i.e., shutdown speed, is also called for. [the low and shutdown start temperature (henceforth "SD start temperature"), and] [high]

[0007] On the other hand, as other separator for cells which raised SD function, a crystalline polymer is made into a principal component and the separator for cells formed from the porous membrane containing low-molecular-weight matter, such as hydrocarbons of the aforementioned crystalline polymer and a same system, a liquid paraffin, or an aliphatic hydrocarbon system wax, is indicated by JP,8-20659,A. However, also in this separator for cells, the SD start temperature and SD speed are inadequate.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Then, the purpose of this invention is offering the porous membrane which can be used for the separator for cells with quick SD speed with low and SD start temperature.

[0009]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the aforementioned purpose, the porous membrane of this invention is formed to this with a polyolefine from mixture with the matter (henceforth the "low melting point non-compatibility matter") of the low melting point and non-compatibility. The aforementioned matter is one [at least] matter of the resin of viscosity average molecular weights 100-10000, and the aliphatic compound of the fat chain carbon numbers 9-22. Ion transparency interception temperature is the range which is 105-130 degrees C, and it is JIS. C When electric resistance is measured according to 2313, it has the composition that the electric resistance value after heat-treatment is 20 or more times of the electric resistance value before the aforementioned processing for 0.6 seconds, at 130 degrees C.

[0010] If the porous membrane of such this invention is used as separator for cells, SD start temperature can be degree [of low temperature]-ized conventionally, and SD speed can be raised.

[0011] In addition, this invention persons have guessed as follows the reason which is not enough in the separator for cells currently indicated by aforementioned JP,8-20659,A by the knowledge acquired in research-and-development process in which it results in this invention. That is, in the porous membrane formed from both this intermixing-of-material object, since the compatibility of crystalline base polymer, and the this and the low-molecular matter of a same system is good, although dissolution start temperature falls, it depends for the own melting point of a porous membrane on the melting point of the aforementioned crystalline base polymer greatly, and does not fall so much. Moreover, when this porous membrane dissolves, since the viscosity of the melt is high, a hole is not blockaded quickly.

[0012] In this invention, the aforementioned ion transparency interception temperature means temperature in case transparency of ion is intercepted, when the porous membrane of this invention has been arranged in the electrolytic solution for cells. The suitable range of this ion transparency interception temperature is 105-120 degrees C.

[0013] In the porous membrane of this invention, for 0.6 seconds, it is desirable especially desirable that they are 50 or more times of the electric resistance value before the aforementioned processing, and the aforementioned electric resistance value after heat-treatment is 100 or more times at the temperature of 130 degrees C.

[0014] As for the aforementioned polyolefine, in the porous membrane of this invention, it is desirable that it is polypropylene.

[0015] In the porous membrane of this invention, as for the aforementioned low melting point non-compatibility matter, it is desirable that it is the polyethylene wax of viscosity average molecular weights 100-10000, and it is the high-density-polyethylene wax of viscosity average molecular weights 500-10000 especially preferably from the reasons of SD start temperature low-temperature-izing more, and carrying out SD speed nearby improvement in the speed.

[0016] In addition, as for the aforementioned low melting point non-compatibility matter, in the porous membrane of this invention, it is desirable that it is also at least one aliphatic compound chosen from the group which consists of the fatty acid of the fat chain carbon numbers 9-22, fatty acid ester of the fat chain carbon numbers 9-22, and a fatty-acid amide of the fat chain carbon numbers 9-22.

[0017] In the porous membrane of this invention, it is desirable that the aforementioned porous membrane contains the aforementioned low melting point non-compatibility matter in the range of the 2 - 200 weight section to the aforementioned polyolefine 100 weight section. It is because there is a possibility that lock out of the hole by melting of the aforementioned porous membrane may become inadequate if there are few contents of the aforementioned low melting point non-compatibility matter than 2 weight sections, and there is a possibility that workability, such as a winding at the time of cell manufacture, may fall when there are more aforementioned contents than the 200 weight sections.

[0018] In the porous membrane of this invention, when differential scanning calorimetric analysis is performed, it is desirable that the aforementioned porous membrane has two endothermic peaks, the endothermic peak of the aforementioned polyolefine and the endothermic peak of the aforementioned low melting point non-compatibility matter. It means that the aforementioned polyolefine and the aforementioned low melting point non-compatibility matter are fusing having these two endothermic peaks by each melting point in the aforementioned porous membrane. That is, the porous membrane of this invention shows the aforementioned ion transparency interception temperature depending on the melting point of the aforementioned low melting point non-compatibility matter, and this is 105-130 degrees C in low temperature. On the other hand, since the aforementioned polyolefine has the melting point higher than the melting point of the aforementioned low melting point non-compatibility matter, the porous membrane of this invention can secure the outstanding thermal resistance.

[0019] In addition, since the separator for cells of an indication has the compatibility of crystalline base polymer, and the this and the low-molecular-weight matter of a same system good for aforementioned JP,8-20659,A, the number of the endothermic peaks by differential scanning calorimetric analysis is one, and, moreover, the peak appears near the melting point of crystalline base polymer (the melting point of the aforementioned low-molecular-weight matter elevated temperature side).

[0020] Next, the separator for cells of this invention is formed from the porous membrane of the aforementioned this invention. This separator for cells has low SD start temperature, and since SD speed is quick, **** using this is excellent in safety.

[0021] Moreover, although a monolayer is sufficient as the separator for cells of this invention, in the case of multilayer structure, it is desirable [separator] that a monostromatic is formed from the porous membrane of the aforementioned this invention at least. In this case, the multilayer structure by which the laminating was carried out is sufficient as the porous membrane of this invention, and a porous membrane of the same kind or of a different kind, and the laminating of the porous membrane of the aforementioned this invention may be carried out with supporters, such as a nonwoven fabric, etc.

[0022] [Embodiments of the Invention] The porous membrane of this invention is formed from the mixture of the aforementioned polyolefine and the aforementioned low melting point non-compatibility matter, and has specific physical properties.

[0023] As the aforementioned polyolefine, for example, polypropylene, a poly4 methyl 1 pentene, a poly1 butene, etc. can be used, and polypropylene is desirable also in this.

[0024] Since the copolymer of isotactic polypropylene, syndiotactic polypropylene, a propylene, and ethylene etc. can be used and it is easy to form porous structure as the aforementioned polypropylene also in this, for example, especially isotactic polypropylene with high crystallinity is desirable.

[0025] Moreover, the aforementioned polyolefine may not be restricted in any one sort, but may use two or more sorts together.

[0026] As the aforementioned low melting point non-compatibility matter, as stated previously, one [at least] matter of the resin of viscosity average molecular weights 100-10000 and the aliphatic compound of the fat chain carbon numbers 9-22 is used.

[0027] the range of the viscosity average molecular weight of the aforementioned resin -- 100-10000 -- it is -- desirable -- 500-10000 -- it is 1000-8000 especially preferably

[0028] The wax with which aliphatic hydrocarbon, such as a wax with which a polyolefine differs from the molecular structure, paraffin wax, a microlith wax, and low molecular weight polyethylene, can be used as a resin of the range of 100-10000, for example, and a polyolefine differs from the molecular structure also in this is desirable, and is a polyethylene wax more preferably, and the aforementioned viscosity average molecular weight is a high-density-polyethylene wax especially preferably.

[0029] On the other hand, the ranges of the fat chain carbon number of the aforementioned aliphatic compound are 9-22, are 11-22 preferably, and are 17-22 especially preferably.

[0030] As an aliphatic compound of the range of 9-22, a fatty acid, fatty acid ester, a fatty-acid amide, etc. have the aforementioned desirable fat chain carbon number, for example.

[0031] As the aforementioned fatty acid, saturated fatty acid is raised, a capric acid, a lauric acid, a myristic acid, a palmitic acid, stearin acid, a nonadecane acid, arachin acid, behenic acid, etc. can be used, for example, and stearin acid, a nonadecane acid, arachin acid, and behenic acid are desirable also in it.

[0032] As the aforementioned fatty acid ester, the alkyl ester of the above-mentioned fatty acid, monoglyceride, etc. can be used, for example, and a methyl stearate, stearin acid stearyl, and stearin acid monoglyceride are desirable also in it.

[0033] As the aforementioned fatty-acid amide, the amide of the above-mentioned fatty acid can be used, for example, and octadecanamide, a palmitic-acid amide, and methylene screw octadecanamide are desirable also in it.

[0034] Moreover, these aforementioned low melting point non-compatibility matter may not be restricted in any one sort, but may use two or more sorts together.

[0035] The range of the content of the aforementioned low melting point non-compatibility matter has the desirable 2 - 200 weight section to the polyolefine 100 weight section, is the 5 - 100 weight section more preferably, and is 5 - 80 weight section especially preferably.

[0036] The porous membrane of this invention may contain the other components other than the aforementioned polyolefine and the low melting point non-compatibility matter, for example, may contain various additives, such as

other resins or an antioxidant, an ultraviolet-rays inhibitor, an antistatic agent, a colorant, and a flame retarder. The rate will not be especially restricted, if it is the range which does not cause trouble to the property of a porous membrane. [0037] In the porous membrane of this invention, 10-100 micrometers of the thickness are usually 20-70 micrometers preferably, and the porosity is usually 30 - 60% preferably 20 to 80%, and about 0.01-1 micrometer of the average aperture is usually 0.02-0.5 micrometers preferably. In addition, the aforementioned thickness, porosity, and an average aperture can be measured by the below-mentioned method.

[0038] Next, the porous membrane of this invention can be manufactured as follows, for example.

[0039] That is, first, the aforementioned polyolefine and the aforementioned low melting point non-compatibility matter are mixed at a predetermined rate, extrusion molding of this mixture is carried out, and the nonvesicular sheet more than a monostromatic or a bilayer is produced. In this process, after it may carry out extrusion molding after mixing aforementioned both, and carrying out melting mixture of aforementioned both with a 2 shaft kneading machine etc. beforehand, you may carry out extrusion molding.

[0040] When the aforementioned nonvesicular sheet takes into consideration the ease of the operation in the extension process performed after the aforementioned extrusion molding, the thickness has desirable 10-100 micrometers, and it is 15-80 micrometers more preferably.

[0041] Moreover, the nonvesicular sheet obtained by the aforementioned extrusion molding can be heat-treated in advance of a next extension process if needed.

[0042] The method of contacting the aforementioned nonvesicular sheet to the heated roll or a metal plate as the method of the aforementioned heat treatment, for example, the method of heating the aforementioned nonvesicular sheet in air and inert gas, and the aforementioned nonvesicular sheet are rolled round in the shape of a roll to an axis, and the method of heating this in a gaseous phase etc. is raised. In addition, when rolling round the aforementioned nonvesicular sheet in the shape of a roll to an axis and heating this in a gaseous phase, a mold-release characteristic sheet can be piled up and rolled round on the aforementioned nonvesicular sheet because of prevention of blocking. As the aforementioned mold-release characteristic sheet, what applied release agents, such as silicone resin and a fluororesin, to the polyethylene-terephthalate sheet, the fluororesin sheet, or paper and a sheet plastic is raised, for example.

[0043] Although it decides on the temperature and time of the aforementioned heat treatment suitably according to the method of heat treatment etc., they are usually 2 seconds - temperature [of 60-160 degrees C], and time 24 hours. By performing the aforementioned heat treatment, the degree of crystallinity of a nonvesicular sheet improves, formation of the hole in a next extension process becomes easy, and the porous membrane of higher porosity can be obtained.

[0044] Especially as the extension method for porosity-izing the aforementioned nonvesicular sheet, although not limited, as shown below, it is desirable to adopt the multi-stage extending method which extends under a different temperature condition.

[0045] First, the -20-80 degrees C of the aforementioned nonvesicular sheets are usually preferably extended to 1 shaft orientations in the 0-50-degree C degree field of low temperature (henceforth "cold drawing"). There is a possibility that a nonvesicular sheet may fracture [extension temperature] during a low and extension processing rather than -20 degrees C, and on the other hand, when extension temperature is higher than 80 degrees C, there is a possibility that porosity-ization may become difficult. In addition, especially as the method of cold drawing, it does not limit and the roll extending method, the tenter extending method, etc. which are learned from the former are raised.

[0046] Moreover, although especially the range of the rate of extension in cold drawing is not limited, it is usually 40 - 300% preferably 20 to 400%. This rate of cold drawing (E1) is computable with the following formula (several 1). In the following formula (several 1), L0 is a size in front of cold drawing, and L1 is a size after cold drawing.

[0047]

[Equation 1] $E1(\%) = (L1 - L0) / L0 \times 100$. [0048] It continues at the aforementioned cold drawing and extension (henceforth "elevated-temperature extension") in a 60-150-degree C high temperature field is usually performed. It is from the reason same with having set up the temperature requirement of the aforementioned cold drawing to have set the temperature at the time of elevated-temperature extension as the aforementioned temperature requirement.

Although the aforementioned elevated-temperature extension is usually performed in the extension direction and this direction of the aforementioned cold drawing, you may extend in other directions. Moreover, as the extension method in elevated-temperature extension, the same extension method as the aforementioned cold drawing is raised.

[0049] Moreover, although the range of the rate of extension in elevated-temperature extension is not limited especially, either, it is usually 100 - 300% preferably 10 to 500%. This rate of elevated-temperature extension (E2) is computable with the following formula (several 2). In the following formula (several 2), L1 is a size after cold drawing, and L2 is a size after elevated-temperature extension.

[0050]

[Equation 2] $E2(\%) = (L2 - L1) / L1 \times 100$. [0051] A nonvesicular sheet is porosity-ized by the above multi-stage extending methods. Thus, since the stress which acts in the case of cold drawing and elevated-temperature extension remains, the porous membrane obtained contracts in the extension direction, and the size tends to change. Then, it is desirable by shrinking the size of the extension direction of the aforementioned porous membrane beforehand after the aforementioned extension to raise dimensional stability. The aforementioned contraction processing can be performed under heating conditions of the same grade as for example, extension temperature. Although the rate of the aforementioned contraction may be arbitrary, it is usually a grade to which the size of the porous membrane after extension decreases 10 to 40%. Moreover, the stability of a size can be raised the same with performing the aforementioned contraction processing also by fixing so that the size of the extension direction of a porous membrane may not change, and performing the so-called "heat setting" which heat-treats at the aforementioned extension temperature or the temperature beyond it. Of course, you may perform both this heat setting and the aforementioned contraction processing.

[0052] The porous membrane of this invention can be manufactured by such manufacture method etc. Although the porous membrane of this invention is the optimal as separator for cells, the use is not limited only to this.

[0053]

[Example] Below, it combines with the example of comparison and the example of this invention is explained. In addition, the measuring method of each property of the porous membrane in an example and the example of comparison is as being shown below.

[0054] (1) Electric resistance JIS C Electric resistance was measured according to 2313. The porous membrane was fixed to the cell for electric resistance measurement, and the 1kHz alternating current resistance was measured by ohm-meter LCR meter KC-532 (made in [***** industrial company] country) which connected the aforementioned porous membrane to the aforementioned cell in the state where it was immersed in the electrolytic solution. As the aforementioned electrolytic solution, propylene carbonate and 1 and 2-dimethoxyethane were mixed the said capacity every, and what was dissolved so that concentration might serve as 1 mol/l in an anhydrous chloric-acid lithium as an electrolyte at this was used. Moreover, it measured also about the electric resistance of only the electrolytic solution as blank. And the electric resistance value of a porous membrane was computed according to the following formula (several 3). In addition, let the electric resistance of the porous membrane which has not heat-treated be initial electric resistance.

[0055]

[Equation 3] $R = (R1 - R0) \times S$: Electric resistance value R1 (ohm-cm 2) : Electric resistance value which measured the porous membrane in the state where it was immersed in the electrolytic solution (omega)

R0 : Electric resistance value of the electrolytic solution (omega)

S : The cross section of a porous membrane (cm2) [0056] (2) By the state where it fixed so that the length of the extension direction of SD start temperature porous membrane might become fixed, heat treatment was performed for 15 minutes at various temperature, and the electric resistance in the porous membrane after heat treatment was measured with the measuring method of the electric resistance described previously. And temperature in case the electric resistance value of a porous membrane exceeds the 200 ohm-cm 2 was made into "SD start temperature."

[0057] (3) SD speed porous membrane was fabricated so that it might become the square whose one side is about 50mm. on the other hand, a stainless steel board -- a cross wood grain -- the cover (30x30mm) was stuck by the double faced adhesive tape and the above -- a cross wood grain -- the neighborhood fixed the aforementioned porous membrane so that a wrinkling might not enter on a cover, and this was made into the sample the aforementioned porous membrane after a heat sealer performs heating pressure treatment for the aforementioned sample for 0.6 seconds by 2 the temperature of 130 degrees C, and the pressure of 6kg/cm -- the above -- a cross wood grain -- it removed from the cover and the electric resistance of the aforementioned porous membrane was measured with the measuring method of the aforementioned electric resistance The electric resistance of the porous membrane after this heat treatment was made into "SD electric resistance." And ratio b/a of the measured value a of the above "initial electric resistance" and the measured value b of the above "SD electric resistance" was calculated, and this evaluated SD speed. The value of this b/a is the increase scale factor of the electric resistance of the porous membrane by heat treatment, and SD speed will be quick, so that this value is large.

[0058] (4) It measured using the dial gage G-6 (the Ozaki factory company make) of 1/1000mm of thickness minimum scales.

[0059] (5) Apparent density gravity (rho 1) was calculated from the thickness, the area, and the weight of the porous membrane which asked for the density (rho 0) of a porosity a non-extended sheet, and was continuously obtained after

extension. And porosity was computed by the following formula. In addition, the aforementioned density (ρ_0) was measured using the aerometer (DENSIMETER-iotaiota, Oriental energy machine factory company make).

Porosity (%) = $(1 - (\rho_0 / \rho_{00})) \times 100$. [0060] (6) It measured using the average aperture mercury pressing formula porosimeter 2000 type (product made from cull ROERUBA) of a hole.

[0061] (Example 1) To the isotactic polypropylene 100 weight section of a melt index (MI) 0.4, 40 weight sections addition of the low-molecular-weight-polyethylene wax (a viscosity average molecular weight 3000, density 0.93) was carried out, and melting kneading was carried out at 230 degrees C with the 2 shaft kneading machine. Extrusion molding of the obtained mixture was carried out by the dice temperature of 250 degrees C, and draft ratio 30 using the T die, and the sheet with a thickness of 33 micrometers was produced. After heat-treating the aforementioned sheet for 2 minutes at 148 degrees C using an iron roll, cold drawing was performed so that the rate of extension might become 60% in the length direction (the direction of MD) at 25 degrees C. Then, elevated-temperature extension was performed so that the rate of extension might become 140% in this direction at 100 degrees C, this was heated for 1 minute at 100 degrees C, and the size of the extension direction was shrunk 15%. Then, it fixed so that the size of the extension direction might not change, and it heated for 2 minutes at 105 degrees C, and the heat setting was performed. This was rolled round to the iron core, it aged at 100 degrees C for 48 hours, and the porous membrane was produced.

[0062] The obtained porous membranes were the thickness of 26 micrometers, 40% of porosity, and 0.04 micrometers of average apertures of a hole. The measurement result of SD start temperature of this porous membrane, an initial electric resistance value (a), SD electric resistance value (b), and the increase scale factor (b/a) of the electric resistance after heat treatment is shown in the following table 1.

[0063] (Example 2) Except that the addition of a low-molecular-weight-polyethylene wax was 5 weight sections, the porous membrane was produced like the example 1.

[0064] The obtained porous membranes were the thickness of 27 micrometers, 42% of porosity, and 0.04 micrometers of average apertures of a hole. The measurement result of SD start temperature of this porous membrane, an initial electric resistance value (a), SD electric resistance value (b), and the increase scale factor (b/a) of the electric resistance after heat treatment is shown in the following table 1.

[0065] (Example 3) Except that the addition of a low-molecular-weight-polyethylene wax was 80 weight sections, the porous membrane was produced like the example 1.

[0066] The obtained porous membranes were the thickness of 25 micrometers, 39% of porosity, and 0.05 micrometers of average apertures of a hole. Moreover, the measurement result of SD start temperature of this porous membrane, an initial electric resistance value (a), SD electric resistance value (b), and the increase scale factor (b/a) of the electric resistance after heat treatment is shown in the following table 1.

[0067] (Example 1 of comparison) To the high-density-polyethylene 100 weight section of MI1.1, 40 weight sections addition of the low-molecular-weight-polyethylene wax (a viscosity average molecular weight 3000, density 0.93) was carried out, and melting kneading was carried out at 170 degrees C with the 2 shaft kneading machine. Extrusion molding of the obtained mixture was carried out by the dice temperature of 170 degrees C, and draft ratio 100 using the T die, and the sheet was produced. After heat-treating this sheet at 100 degrees C for 24 hours, cold drawing was performed so that the rate of extension might become 50% in the direction of MD at 25 degrees C, then elevated-temperature extension was performed in this direction so that the rate of extension might become 113% at 100 degrees C about this. And this was fixed so that the size of the extension direction might not change, it heated for 5 minutes at 115 degrees C, the heat setting was performed, and the porous membrane was produced.

[0068] The obtained porous membranes were the thickness of 22 micrometers, 59% of porosity, and 0.24 micrometers of average apertures of a hole. The measurement result of SD start temperature of this porous membrane, an initial electric resistance value (a), SD electric resistance value (b), and the increase scale factor (b/a) of the electric resistance after heat treatment is shown in the following table 1.

[0069] (Example 2 of comparison) Except that the addition of a low-molecular-weight-polyethylene wax was 8 weight sections, the porous membrane was produced like the example 1 of comparison.

[0070] The obtained porous membranes were the thickness of 23 micrometers, 57% of porosity, and 0.21 micrometers of average apertures of a hole. The measurement result of SD start temperature of this porous membrane, an initial electric resistance value (a), SD electric resistance value (b), and the increase scale factor (b/a) of the electric resistance after heat treatment is shown in the following table 1.

[0071] (Example 3 of comparison) To the high-density-polyethylene (134 degrees C of melting points) 50 weight section of MI0.7, 60 weight sections addition of the polypropylene (158 degrees C of melting points) of MI2.5 was carried out, and melting mixture was carried out at 230 degrees C with the 2 shaft kneading machine. Extrusion molding of the obtained mixture was carried out by the dice temperature of 240 degrees C, and draft ratio 40 using the

T die, and the sheet with a thickness of 27 micrometers was produced. After heat-treating this sheet for 60 minutes at 120 degrees C, cold drawing was performed so that the rate of extension might become 35% in the direction of MD at 25 degrees C, then elevated-temperature extension was performed in this direction so that the rate of extension might become 65% at 120 degrees C. And this was fixed so that the size of the extension direction might not change, and it heated for 1 minute at 120 degrees C, the heat setting was performed, and the porous membrane was obtained.

[0072] The obtained porous membranes were the thickness of 25 micrometers, 39% of porosity, and 0.05 micrometers of average apertures of a hole. The measurement result of SD start temperature of this porous membrane, an initial electric resistance value (a), SD electric resistance value (b), and the increase scale factor (b/a) of the electric resistance after heat treatment is shown in the following table 1.

[0073]

[Table 1]

SD First stage . SD After heat treatment Start temperature Electric resistance value Electric resistance value Increase scale factor of electric resistance a b b/a (degree C) (ohm-cm 2) (ohm-cm 2) (example)

1 118 2.2 210 95.5 2 124 1.8 40.5 22.5 3 116 4.3 260 60.5 (Example of Comparison)

1 128 2.3 12.7 5.5 2 126 2.1 10.2 4.9 3 130 7.0 28.5 4.1 . [0074] As shown in the aforementioned table 1, SD start temperature of the porous membrane of an example is 116-124 degrees C, and is fully low temperature. Moreover, the increase scale factor of the electric resistance after heat treatment in the porous membrane of an example is as high as 95 times from about 22 times, and it can be said that SD speed is sufficiently quick. On the other hand, although SD start temperature of the porous membrane of the example of comparison was 126-130 degrees C and low temperature, unlike the example, the increase scale factor of the electric resistance after heat treatment in a porous membrane was very as low as about four to 5.5 times, and its SD speed was slow.

[0075]

[Effect of the Invention] As mentioned above, the porous membrane of this invention can be used low [SD start temperature] enough as highly efficient separator for cells with sufficiently quick SD speed. When using this separator for cells for the lithium cell to which for example, cell capacity was made to increase and abnormal current flows by the short circuit etc., it can consider as the cell which could be made to stop a cell reaction quickly and was excellent in low temperature conventionally at safety.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-240970

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月7日

(51) Int.Cl.⁹ 識別記号

C 0 8 J 9/00

C E S

C 0 8 K 5/20

H 0 1 M 2/16

F I

C 0 8 J 9/00

C E S A

C 0 8 K 5/20

H 0 1 M 2/16

P

L

// C 0 8 L 23:02

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-42515

(22) 出願日 平成10年(1998) 2月24日

(71) 出願人 000003964

日東電工株式会社

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(72) 発明者 西山 総治

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(72) 発明者 松下 喜一郎

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(72) 発明者 石崎 哲

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(74) 代理人 弁理士 池内 寛幸 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔質膜およびそれを用いた電池用セパレータ

(57) 【要約】

【課題】 S D開始温度が低くかつS D速度が速い電池用セパレータとして有用である多孔質膜を提供する。

【解決手段】 ポリオレフィンと、これに対し低融点かつ非相溶性の物質との混合物から多孔質膜を形成する。前記物質は、粘度平均分子量100～10000の樹脂および脂肪鎖炭素数9～22の脂肪族化合物の少なくとも一方の物質を使用する。この多孔質膜において、イオン透過遮断温度を105～130℃の範囲に設定し、かつJ I S C 2313に準じて電気抵抗を測定した場合、130℃で0.6秒間加熱処理後の電気抵抗値を、前記処理前の電気抵抗値の20倍以上に設定する。前記ポリオレフィンとしてはポリプロピレン、前記物質としては高密度ポリエチレンワックスをそれぞれ使用できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオレフィンと、これに対し低融点かつ非相溶性の物質との混合物から形成され、前記物質が、粘度平均分子量100～10000の樹脂および脂肪鎖炭素数9～22の脂肪族化合物の少なくとも一方の物質であり、イオン透過遮断温度が105～130℃の範囲であり、JIS C 2313に準じて電気抵抗を測定した場合、130℃で0.6秒間加熱処理後の電気抵抗値が、前記処理前の電気抵抗値の20倍以上である多孔質膜。

【請求項2】 温度130℃で0.6秒間加熱処理後の電気抵抗値が、前記処理前の電気抵抗値の50倍以上である請求項1記載の多孔質膜。

【請求項3】 ポリオレフィンがポリプロピレンである請求項1または2記載の多孔質膜。

【請求項4】 低融点かつ非相溶性の物質が、粘度平均分子量100～10000のポリエチレンワックスである請求項3記載の多孔質膜。

【請求項5】 低融点かつ非相溶性の物質が、粘度平均分子量500～10000の高密度ポリエチレンワックスである請求項4記載の多孔質膜。

【請求項6】 低融点かつ非相溶性の物質が、脂肪鎖炭素数9～22の脂肪酸、脂肪鎖炭素数9～22の脂肪酸エステルおよび脂肪鎖炭素数9～22の脂肪酸アミドからなる群から選択された少なくとも一つの脂肪族化合物である請求項1～3のいずれか一項に記載の多孔質膜。

【請求項7】 ポリオレフィン100重量部に対し、低融点かつ非相溶性の物質を2～200重量部の範囲で含有する請求項1～6のいずれか一項に記載の多孔質膜。

【請求項8】 示差走査熱量分析を行った場合に、ポリオレフィンの吸熱ピークおよび低融点かつ非相溶性の物質の吸熱ピークの二つの吸熱ピークを有する請求項1～7のいずれか一項に記載の多孔質膜。

【請求項9】 請求項1～8のいずれか一項に記載の多孔質膜から形成される電池用セパレータ。

【請求項10】 多層構造の電池用セパレータであって、少なくとも一層が請求項1～8のいずれか一項に記載の多孔質膜から形成される電池用セパレータ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、多孔質膜およびそれを用いた電池用セパレータに関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、電子機器等の開発に伴い、様々な種類の電池が開発され、実用に供されている。その中でも、例えば、リチウム電池、リチウムイオン電池等は、高出力であり、自己放電も少ないことから、携帯電話等の通信機器等に汎用されている。

【0003】通常、電池は、その正負両極間に、不織布、多孔質膜および紙等を用いた電池用セパレータを介

在させることにより、前記両極間の短絡を防止している。前記リチウム電池等の非水電解液電池においては、電池用セパレータとして、熱可塑性樹脂から形成された多孔質膜が、広く用いられている。この多孔質膜製の電池用セパレータは、その多孔質構造の特性から、正常時には、イオンを透過させて電池反応を可能とし、両極間の電気抵抗を小さくして、通電効率を高めている。他方、誤接続等により異常電流が発生し、電池の内部温度が上昇した場合には、前記電池用セパレータは、所定の温度で溶融変形するため、前記多孔質膜の孔が塞がれ、多孔質構造から非多孔質構造に変化する。このため、イオンの透過が遮断されて両極間の電気抵抗が増大し、電池反応が停止する。これにより、電池内部のさらなる温度上昇が防止され、電池の安全性が確保される。このような、電気抵抗を増大させ、電池反応を停止させる機能は、シャットダウン機能（以下「SD機能」という）とよばれており、リチウム電池をはじめとする非水電解液電池における電池用セパレータの必須機能として、重要視されている。

【0004】この要求に対し、本出願人は、電池の安全性をより向上させるべく、ポリプロピレンとポリエチレンとを必須成分とする、SD機能が優れた電池用セパレータを先に開示した（特開平4-206257号公報、特開平5-331306号公報）。

【0005】しかし、最近では、前記リチウム電池等において、さらなる電池容量の増加が求められているため、その安全性の向上の観点から、電池用セパレータについても、そのSD機能のより一層の向上が求められている。すなわち、電池容量の増加に伴い、異常時における発熱量も増加するため、従来よりも低い温度でかつ迅速にSD機能を発現させて、電池反応を停止させる必要がある。

【0006】したがって、本出願人が開示した前記電池用セパレータは、そのシャットダウン開始温度（以下「SD開始温度」という）が低く、また高い耐熱性を有するものの、SD開始温度のより一層の低温化が必要とされ、かつSD開始温度に到達した際、迅速にその多孔質膜が溶融し、孔を塞ぐこと、すなわち、シャットダウン速度（以下「SD速度」という）のさらなる高速化も求められる。

【0007】一方、SD機能を向上させた他の電池用セパレータとして、例えば、特開平8-20659号公報には、結晶性ポリマーを主成分とし、前記結晶性ポリマーと同系統の炭化水素類、流動パラフィンまたは脂肪族炭化水素系ワックス等の低分子量物質を含む多孔質膜から形成された電池用セパレータが開示されている。しかし、この電池用セパレータにおいても、そのSD開始温度およびSD速度が不十分である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明の目的

は、SD開始温度が低くかつSD速度が速い、電池用セパレータに用いることが可能な多孔質膜を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するために、本発明の多孔質膜は、ポリオレフィンと、これに対し低融点かつ非相溶性の物質（以下「低融点非相溶性物質」という）との混合物から形成され、前記物質が、粘度平均分子量100～10000の樹脂および脂肪鎖炭素数9～22の脂肪族化合物の少なくとも一方の物質であり、イオン透過遮断温度が105～130℃の範囲であり、JIS C 2313に準じて電気抵抗を測定した場合、130℃で0.6秒間加熱処理後の電気抵抗値が、前記処理前の電気抵抗値の20倍以上であるという構成を有する。

【0010】このような本発明の多孔質膜を、電池用セパレータとして用いれば、従来よりもSD開始温度を低温化し、かつSD速度を向上させることができる。

【0011】なお、本発明者らは、前記特開平8-20659号公報に開示されている電池用セパレータにおいて、そのSD開始温度の低温化およびSD速度の高速化が充分でない理由を、本発明に至る研究開発過程で得た知見により、つぎのように推察している。すなわち、結晶性ベースポリマーと、これと同系統の低分子物質との相溶性がよいため、この両物質の混合物から形成された多孔質膜において、融解開始温度は低下するものの、多孔質膜自身の融点は、前記結晶性ベースポリマーの融点に大きく依存しそれほど低下しない。また、この多孔質膜が融解した場合、その融解物の粘度が高いため、迅速に孔が閉塞されない。

【0012】本発明において、前記イオン透過遮断温度とは、本発明の多孔質膜を電池用の電解液中に配置した場合、イオンの透過が遮断される時の温度をいう。このイオン透過遮断温度の好適範囲は、105～120℃である。

【0013】本発明の多孔質膜において、温度130℃で0.6秒間加熱処理後の前記電気抵抗値は、前記処理前の電気抵抗値の50倍以上であることが好ましく、特に好ましくは100倍以上である。

【0014】本発明の多孔質膜において、前記ポリオレフィン、ポリプロピレンであることが好ましい。

【0015】本発明の多孔質膜において、前記低融点非相溶性物質は、粘度平均分子量100～10000のポリエチレンワックスであることが好ましく、SD開始温度がより低温化し、SD速度もより高速化する等の理由から、特に好ましくは、粘度平均分子量500～10000の高密度ポリエチレンワックスである。

【0016】この他に、本発明の多孔質膜において、前記低融点非相溶性物質は、脂肪鎖炭素数9～22の脂肪酸、脂肪鎖炭素数9～22の脂肪酸エステルおよび脂肪

鎖炭素数9～22の脂肪酸アミドからなる群から選択された少なくとも一つの脂肪族化合物であることも好ましい。

【0017】本発明の多孔質膜において、前記多孔質膜が、前記ポリオレフィン100重量部に対し、前記低融点非相溶性物質を2～200重量部の範囲で含有することが好ましい。前記低融点非相溶性物質の含有量が2重量部よりも少ないと、前記多孔質膜の溶融による孔の閉塞が不十分になるおそれがあり、また前記含有量が200重量部よりも多いと、電池製造時のワインディング等の作業性が低下するおそれがあるからである。

【0018】本発明の多孔質膜において、示差走査熱量分析を行った場合に、前記多孔質膜が、前記ポリオレフィンの吸熱ピークおよび前記低融点非相溶性物質の吸熱ピークの二つの吸熱ピークを有することが好ましい。これら二つの吸熱ピークを有するということは、前記多孔質膜において、前記ポリオレフィンと前記低融点非相溶性物質が、それぞれの融点で溶融していることを意味する。すなわち、本発明の多孔質膜は、前記低融点非相溶性物質の融点に依存した前記イオン透過遮断温度を示し、これは、105～130℃の低い温度である。一方、前記ポリオレフィンが、前記低融点非相溶性物質の融点より高い融点を有するため、本発明の多孔質膜は、優れた耐熱性を確保できる。

【0019】なお、前記特開平8-20659号公報に開示の電池用セパレータは、結晶性ベースポリマーと、これと同系統の低分子量物質との相溶性がよいため、示差走査熱量分析による吸熱ピークは一つであり、しかも、そのピークは、結晶性ベースポリマーの融点付近（前記低分子量物質の融点よりも高温側）にあらわれる。

【0020】つぎに、本発明の電池用セパレータは、前記本発明の多孔質膜から形成される。この電池用セパレータは、SD開始温度が低く、SD速度が速いため、これを用いた電池は、安全性に優れる。

【0021】また、本発明の電池用セパレータは、単層でもよいが、多層構造の場合、少なくとも一層が前記本発明の多孔質膜から形成されることが好ましい。この場合、本発明の多孔質膜と同種または異種の多孔質膜が積層された多層構造でもよく、前記本発明の多孔質膜が、不織布等の支持層等とともに積層されてもよい。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明の多孔質膜は、前記ポリオレフィンと前記低融点非相溶性物質との混合物から形成され、特定の物性を有する。

【0023】前記ポリオレフィンとしては、例えば、ポリプロピレン、ポリ4-メチル-1-ペンテン、ポリ1-ブテン等が使用でき、この中でもポリプロピレンが好ましい。

【0024】前記ポリプロピレンとしては、例えば、ア

イソタクティックポリプロピレン、シンジオタクティックポリプロピレン、プロピレンとエチレンのコポリマー等が使用でき、この中でも、多孔質構造を形成しやすいことから、結晶性が高いアイソタクティックポリプロピレンが特に好ましい。

【0025】また、前記ポリオレフィン、いずれか一種とは限らず二種以上を併用してもよい。

【0026】前記低融点非相溶性物質としては、先に述べたように、例えば、粘度平均分子量100~1000の樹脂および脂肪鎖炭素数9~22の脂肪族化合物の少なくとも一方の物質が使用される。

【0027】前記樹脂の粘度平均分子量の範囲は、100~10000であり、好ましくは500~10000、特に好ましくは1000~8000である。

【0028】前記粘度平均分子量が100~10000の範囲の樹脂としては、例えば、ポリオレフィンと分子構造の異なるワックス、パラフィンワックス、微晶ろう、低分子量ポリエチレン等の脂肪族炭化水素が使用でき、この中でも、ポリオレフィンと分子構造の異なるワックスが好ましく、より好ましくはポリエチレンワックスであり、特に好ましくは高密度ポリエチレンワックスである。

【0029】一方、前記脂肪族化合物の脂肪鎖炭素数の範囲は、9~22であり、好ましくは11~22であり、特に好ましくは17~22である。

【0030】前記脂肪鎖炭素数が9~22の範囲の脂肪族化合物としては、例えば、脂肪酸、脂肪酸エステル、脂肪酸アミド等が好ましい。

【0031】前記脂肪酸としては、例えば、飽和脂肪酸があげられ、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキシン酸、ベヘン酸等が使用でき、その中でもステアリン酸、ノナデカン酸、アラキシン酸、ベヘン酸が好ましい。

【0032】前記脂肪酸エステルとしては、例えば、前述の脂肪酸のアルキルエステル、モノグリセライド等が使用でき、その中でも、ステアリン酸メチル、ステアリン酸ステアリル、ステアリン酸モノグリセライドが好ましい。

【0033】前記脂肪酸アミドとしては、例えば、前述の脂肪酸のアミドが使用でき、その中でも、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド、メチレンビスステアリン酸アミドが好ましい。

【0034】また、これらの前記低融点非相溶性物質は、いずれか一種とは限らず、二種以上を併用してもよい。

【0035】前記低融点非相溶性物質の含有量の範囲は、ポリオレフィン100重量部に対して、2~200重量部が好ましく、より好ましくは5~100重量部であり、特に好ましくは5~80重量部である。

【0036】本発明の多孔質膜は、前記ポリオレフィン

および低融点非相溶性物質の他に、その他の成分を含んでいてもよく、例えば、その他の樹脂または酸化防止剤、紫外線防止剤、帯電防止剤、着色料、難燃剤等の各種添加剤を含有していてもよい。その割合は、多孔質膜の特性に支障をきたさない範囲であれば、特に制限されない。

【0037】本発明の多孔質膜において、その厚みは、通常、10~100 μ m、好ましくは20~70 μ mであり、その気孔率は、通常、20~80%、好ましくは30~60%であり、またその平均孔径は、通常約0.01~1 μ m、好ましくは0.02~0.5 μ mである。なお、前記厚み、気孔率および平均孔径は、後述の方法により測定できる。

【0038】つぎに、本発明の多孔質膜は、例えば、以下のようにして製造できる。

【0039】すなわち、まず、前記ポリオレフィンと前記低融点非相溶性物質とを所定の割合で混合し、この混合物を押出成形して、一層または二層以上の非多孔質シートを作製する。この工程において、前記両者を混合してから押出成形しても良いし、予め二軸混練機等により前記両者を熔融混合してから押出成形しても良い。

【0040】前記非多孔質シートは、前記押出成形後に行う延伸工程における操作の容易性を考慮すると、その厚みは、10~100 μ mが好ましく、より好ましくは15~80 μ mである。

【0041】また、前記押出成形により得られる非多孔質シートは、後の延伸工程に先立ち、必要に応じて熱処理を施すことができる。

【0042】前記熱処理の方法としては、例えば、加熱されたロールや金属板に前記非多孔質シートを接触させる方法、前記非多孔質シートを空気中や不活性ガス中で加熱する方法、前記非多孔質シートを芯体にロール状に巻き取り、これを気相中で加熱する方法等があげられる。なお、前記非多孔質シートを芯体にロール状に巻き取り、これを気相中で加熱する場合、ブロッキングの防止のため、前記非多孔質シートに離型性シートを重ねあわせて巻き取ることができる。前記離型性シートとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレートシート、フッ素樹脂シート、または紙やプラスチックシートにシリコーン樹脂、フッ素樹脂等の離型剤を塗布したもの等があげられる。

【0043】前記熱処理の温度および時間は、熱処理の方法等に応じて適宜決定されるが、通常、温度60~160℃、時間2秒~24時間である。前記熱処理を施すことにより、非多孔質シートの結晶化度が向上し、後の延伸工程における孔の形成が容易となり、より高い気孔率の多孔質膜を得ることができる。

【0044】前記非多孔質シートを多孔質化するための延伸方法としては、特に限定されないが、以下に示すように、異なる温度条件下において延伸を行う多段延伸法

を採用することが好ましい。

【0045】まず、前記非多孔質シートを、通常、 $-20 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 50^{\circ}\text{C}$ の低温度領域で一軸方向に延伸する（以下「低温延伸」という）。延伸温度が -20°C よりも低いと延伸処理中に非多孔質シートが破断するおそれがあり、一方、延伸温度が 80°C よりも高いと多孔質化が困難になるおそれがある。なお、低温延伸の方法としては、特に限定するものでなく、従来から知られているロール延伸法、テンター延伸法等があげられる。

【0046】また、低温延伸における延伸率の範囲は、特に限定されないが、通常、 $20 \sim 400\%$ 、好ましくは $40 \sim 300\%$ である。この低温延伸率（ E_1 ）は、下記式（数1）により算出できる。下記式（数1）において、 L_0 は低温延伸前の寸法であり、 L_1 は低温延伸後の寸法である。

【0047】

$$\text{【数1】 } E_1 (\%) = (L_1 - L_0) / L_0 \times 100$$

【0048】前記低温延伸に引き続き、通常、 $60 \sim 150^{\circ}\text{C}$ の高温度領域での延伸（以下「高温延伸」という）を行う。高温延伸時の温度を前記温度範囲に設定したのは、前記低温延伸の温度範囲を設定したのと同様の理由からである。前記高温延伸は、通常、前記低温延伸の延伸方向と同方向に行われるが、他の方向に延伸してもよい。また、高温延伸における延伸方法としては、前記低温延伸と同様の延伸方法があげられる。

【0049】また、高温延伸における延伸率の範囲も、特に限定されないが、通常、 $10 \sim 500\%$ 、好ましくは $100 \sim 300\%$ である。この高温延伸率（ E_2 ）は、下記式（数2）により算出できる。下記式（数2）において、 L_1 は低温延伸後の寸法であり、 L_2 は高温延伸後の寸法である。

【0050】

$$\text{【数2】 } E_2 (\%) = (L_2 - L_1) / L_1 \times 100$$

【0051】以上のような多段延伸法により、非多孔質シートが多孔質化される。このようにして得られる多孔質膜は、低温延伸および高温延伸の際に作用する応力が残存しているため、延伸方向に収縮し、その寸法が変化しやすい。そこで、前記延伸後に、前記多孔質膜の延伸方向の寸法を前もって収縮させておくことにより寸法安定性を向上させることが好ましい。前記収縮処理は、例えば、延伸温度と同程度の加熱条件下で行うことができる。前記収縮の割合は、任意でよいが、通常、延伸後の多孔質膜の寸法が $10 \sim 40\%$ 減少する程度である。また、多孔質膜の延伸方向の寸法が変化しないように固定し、前記延伸温度またはそれ以上の温度で熱処理を行ういわゆる「ヒートセット」を施すことによっても、前記の収縮処理を施すのと同様に寸法の安定性を向上させることができる。もちろん、このヒートセットおよび前記収縮処理の両方を行ってもよい。

【0052】このような製造方法等により、本発明の多孔質膜を製造することができる。本発明の多孔質膜は、電池用セパレータとして最適であるが、その用途はこれだけに限定されない。

【0053】

【実施例】つぎに、本発明の実施例について、比較例と併せて説明する。なお、実施例および比較例における多孔質膜の各特性の測定方法は、下記に示すとおりである。

10 【0054】（1）電気抵抗

JIS C 2313に準じて、電気抵抗の測定を行った。多孔質膜を電気抵抗測定用セルに固定し、前記多孔質膜を電解液に浸漬した状態で、前記セルに接続した抵抗計LCRメータKC-532（国洋電気工業社製）により 1kHz の交流抵抗を測定した。前記電解液としては、プロピレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンを同容量ずつ混合し、これに電解質として無水塩素酸リチウムを濃度が 1mol/l となるように溶解させたものを用いた。また、ブランクとして電解液のみの電気抵抗についても測定を行った。そして、下記式（数3）に従い、多孔質膜の電気抵抗値を算出した。なお、熱処理を施していない多孔質膜の電気抵抗は、初期電気抵抗とする。

【0055】

$$\text{【数3】 } R = (R_1 - R_0) \times S$$

R : 電気抵抗値（ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ）

R1 : 多孔質膜を電解液に浸漬した状態で測定した電気抵抗値（ Ω ）

R0 : 電解液の電気抵抗値（ Ω ）

30 S : 多孔質膜の断面積（ cm^2 ）

【0056】（2）SD開始温度

多孔質膜の延伸方向の長さが一定になるように固定した状態で、種々の温度で15分間熱処理を行い、熱処理後の多孔質膜における電気抵抗を、先に述べた電気抵抗の測定方法により測定した。そして、多孔質膜の電気抵抗値が $200\Omega \cdot \text{cm}^2$ を越える時の温度を「SD開始温度」とした。

【0057】（3）SD速度

多孔質膜を、一辺が約 50mm の正方形となるように成形した。他方、ステンレス板に板目表紙（ $30 \times 30\text{mm}$ ）を両面接着テープで貼り付けた。そして、前記板目表紙上に、しわが入らないよう前記多孔質膜を四辺とも固定して、これをサンプルとした。前記サンプルをヒートシーラーにより、温度 130°C 、圧力 6kg/cm^2 で0.6秒間加熱加圧処理を行った後、前記多孔質膜を前記板目表紙から剥がし、前記電気抵抗の測定方法により、前記多孔質膜の電気抵抗を測定した。この熱処理後の多孔質膜の電気抵抗を、「SD電気抵抗」とした。そして、前記「初期電気抵抗」の測定値aと前記「SD電気抵抗」の測定値bとの比率 b/a を求め、これにより

SD速度を評価した。この b/a の値は、熱処理による多孔質膜の電気抵抗の増加倍率であり、この値が大きいほどSD速度が速いことになる。

【0058】(4) 厚み

最小目盛1/1000mmのダイヤルゲージG-6(尾崎製作所社製)を用いて測定した。

【0059】(5) 気孔率

未延伸のシートの密度(ρ_0)を求め、続いて延伸後に得られた多孔質膜の厚み、面積および重量から見かけ密度(ρ_1)を求めた。そして、下記式により気孔率を算出した。なお、前記密度(ρ_0)は、比重計(DENSITY METER-11、東洋精機製作所社製)を用いて測定した。

$$\text{気孔率}(\%) = (1 - (\rho_1 / \rho_0)) \times 100$$

【0060】(6) 孔の平均孔径

水銀圧入式ポロシメーター2000型(カルロエルバ社製)を用いて測定した。

【0061】(実施例1) メルトインデックス(MI)

0.4のアイソタクティックポリプロピレン100重量部に対して、低分子量ポリエチレンワックス(粘度平均分子量3000、密度0.93)を40重量部添加し、二軸混練機により230℃で熔融混練した。得られた混合物をTダイを用い、ダイス温度250℃、ドラフト比30で押出成形し、厚み33 μm のシートを作製した。前記シートを鉄製のロールを用いて148℃で2分間熱処理した後、25℃で長さ方向(MD方向)に延伸率が60%になるよう低温延伸を行った。続いて、100℃で同方向に延伸率が140%になるよう高温延伸を行い、これを100℃で1分間加熱して、延伸方向の寸法を15%収縮させた。その後、延伸方向の寸法が変化しないように固定し、105℃で2分間加熱してヒートセットを行った。これを鉄製のコアに巻取り、100℃で48時間エージングして、多孔質膜を作製した。

【0062】得られた多孔質膜は、厚み26 μm 、気孔率40%、孔の平均孔径0.04 μm であった。この多孔質膜のSD開始温度、初期電気抵抗値(a)、SD電気抵抗値(b)および熱処理後の電気抵抗の増加倍率(b/a)の測定結果を下記表1に示す。

【0063】(実施例2) 低分子量ポリエチレンワックスの添加量が5重量部である以外は、実施例1と同様にして多孔質膜を作製した。

【0064】得られた多孔質膜は、厚み27 μm 、気孔率42%、孔の平均孔径0.04 μm であった。この多孔質膜のSD開始温度、初期電気抵抗値(a)、SD電気抵抗値(b)および熱処理後の電気抵抗の増加倍率(b/a)の測定結果を下記表1に示す。

【0065】(実施例3) 低分子量ポリエチレンワックスの添加量が80重量部である以外は、実施例1と同様にして多孔質膜を作製した。

【0066】得られた多孔質膜は、厚み25 μm 、気孔

率39%、孔の平均孔径0.05 μm であった。また、この多孔質膜のSD開始温度、初期電気抵抗値(a)、SD電気抵抗値(b)および熱処理後の電気抵抗の増加倍率(b/a)の測定結果を下記表1に示す。

【0067】(比較例1) MI1.1の高密度ポリエチレン100重量部に対して、低分子量ポリエチレンワックス(粘度平均分子量3000、密度0.93)を40重量部添加し、二軸混練機により170℃で熔融混練した。得られた混合物をTダイを用い、ダイス温度170℃、ドラフト比100で押出成形し、シートを作製した。このシートを、100℃で24時間熱処理した後、25℃でMD方向に延伸率が50%になるよう低温延伸を行い、続いて、これを100℃で延伸率が113%になるように同方向に高温延伸を行った。そして、これを延伸方向の寸法が変化しないように固定し、115℃で5分間加熱してヒートセットを行い、多孔質膜を作製した。

【0068】得られた多孔質膜は、厚み22 μm 、気孔率59%、孔の平均孔径0.24 μm であった。この多孔質膜のSD開始温度、初期電気抵抗値(a)、SD電気抵抗値(b)および熱処理後の電気抵抗の増加倍率(b/a)の測定結果を下記表1に示す。

【0069】(比較例2) 低分子量ポリエチレンワックスの添加量が8重量部である以外は、比較例1と同様にして多孔質膜を作製した。

【0070】得られた多孔質膜は、厚み23 μm 、気孔率57%、孔の平均孔径0.21 μm であった。この多孔質膜のSD開始温度、初期電気抵抗値(a)、SD電気抵抗値(b)および熱処理後の電気抵抗の増加倍率(b/a)の測定結果を下記の表1に示す。

【0071】(比較例3) MI0.7の高密度ポリエチレン(融点134℃)50重量部に対して、MI2.5のポリプロピレン(融点158℃)を60重量部添加し、二軸混練機により230℃で熔融混合した。得られた混合物をTダイを用い、ダイス温度240℃、ドラフト比40で押出成形して、厚み27 μm のシートを作製した。このシートを120℃で60分間熱処理した後、25℃でMD方向に延伸率が35%になるよう低温延伸を行い、続いて、120℃で延伸率が65%になるよう同方向に高温延伸を行った。そして、これを延伸方向の寸法が変化しないように固定し、120℃で1分間加熱してヒートセットを行い多孔質膜を得た。

【0072】得られた多孔質膜は、厚み25 μm 、気孔率39%、孔の平均孔径0.05 μm であった。この多孔質膜のSD開始温度、初期電気抵抗値(a)、SD電気抵抗値(b)および熱処理後の電気抵抗の増加倍率(b/a)の測定結果を下記の表1に示す。

【0073】

【表1】

11	SD		SD	
	開始温度	初期電気抵抗値	電気抵抗値	熱処理後の電気抵抗の増加倍率
	(°C)	a ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	b ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	b/a
(実施例)				
1	118	2.2	210	95.5
2	124	1.8	40.5	22.5
3	116	4.3	260	60.5
(比較例)				
1	128	2.3	12.7	5.5
2	126	2.1	10.2	4.9
3	130	7.0	28.5	4.1

【0074】前記表1に示すように、実施例の多孔質膜のSD開始温度は、116～124℃であり、十分に低い温度である。また、実施例の多孔質膜における熱処理後の電気抵抗の増加倍率も、約22倍から95倍と高く、SD速度が充分速いといえる。これに対し、比較例の多孔質膜のSD開始温度は、126～130℃と低い温度であるが、多孔質膜における熱処理後の電気抵抗の増加倍率は、実施例と異なり、約4～5.5倍と非常に低く、SD速度が遅かった。

*【0075】

【発明の効果】以上のように、本発明の多孔質膜は、SD開始温度が十分に低く、かつSD速度が充分速い高性能の電池用セパレータとして用いることができる。この電池用セパレータを、例えば、電池容量を増加させたりチウム電池等を使用すれば、短絡等により異常電流が流れた場合、従来よりも低い温度で、迅速に電池反応を停止させることができ、安全性に優れた電池とすることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 和野 隆司

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内